

**JP5264980****Patent number:** JP5264980**Publication date:** 1993-10-15**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- international: C08F2/50; C08F20/28; E06B9/24; G02F1/133;  
C08F2/46; C08F20/00; E06B9/24; G02F1/13; (IPC1-7):  
C08F2/50; G02F1/133; C08F20/28; E06B9/24

- european:

**Application number:** JP19920338715 19921218**Priority number(s):** JP19910344807 19911226**Report a data error here****Abstract of JP5264980**

**PURPOSE:** To provide a high-contrast image by driving the device with a low voltage and to enable active matrix driving with large resistance and high voltage holding rate. **CONSTITUTION:** A liquid crystal material and a light control layer forming material contg. a photopolymerizable compsn., a photopolymn. initiator having a methacryloyloxy group or a high mol. wt. of the photopolymn. initiator are irradiated with active rays, by which a transparent high-polymer material contg. the photopolymn. initiator in the polymer of the photopolymerizable compsn. is formed and the liquid crystal device having the light control layer consisting of the liquid crystal material and the transparent high-polymer material is produced.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-264980

(43)公開日 平成5年(1993)10月15日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 0 2 F 1/1333  
C 0 8 F 20/28  
E 0 6 B 9/24  
// C 0 8 F 2/50

識別記号  
9225-2K  
MML  
7242-4J  
A  
MDN  
7442-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平4-338715

(22)出願日 平成4年(1992)12月18日

(31)優先権主張番号 特願平3-344807

(32)優先日 平3(1991)12月26日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 栗山 裕

千葉県佐倉市六崎24-1-21-1

(72)発明者 小川 洋

千葉県船橋市古作4-16-5

(72)発明者 城所 直登

埼玉県上尾市西上尾第一団地3-16-408

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 液晶デバイス及びその製造方法

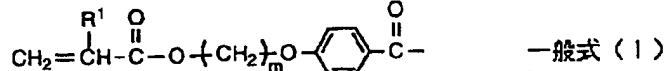
(57)【要約】

【構成】 液晶材料と、光重合性組成物と、①(メタ)アクリロイルオキシ基を有する光重合開始剤あるいは②高分子量の光重合開始剤を含有する調光層形成材料とに、活性光線を照射することによって、該光重合性組成物の重合体中に、該光重合開始剤を含有する透明性高分子物質を形成し、該液晶材料と該透明性高分子物質からなる調光層を有する液晶デバイスを製造する。

【効果】 本発明による液晶デバイスは、低電圧で駆動し、高コントラスト画像が得られ、且つ、抵抗が大きく、電圧保持率が高いアクティブマトリックス駆動が可能である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板と、これらの基板間に支持された調光層を有し、該調光層が液晶材料および透明性高分子物質からなることを特徴とする液晶デバイスにおいて、前記透明性高分子物質が、①光重合性組成物と②(メタ)アクリロイルオキシ基を有する光重合開始剤とを含有する透明性高分子物質形成材料を重合してなることを特徴とする液\*



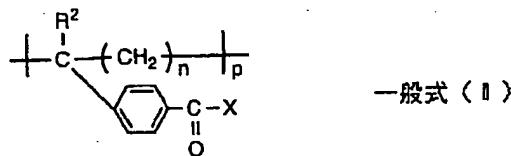
(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を表わし、mは1~10の整数を表わす。)で表わされる基を有する化合物であることを特徴とする請求項1記載の液晶デバイス。

【請求項4】 電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板と、これらの基板間に支持された調光層を有し、該調光層が液晶材料および透明性高分子物質からなることを特徴とする液晶デバイスにおいて、前記透明性高分子物質が、光重合性組成物の重合体中に、高分子量の光重合開始剤および/またはその分解物を含有することを特徴とする液晶デバイス。

【請求項5】 分子末端に光重合開始基が結合してなる高分子量の光重合開始剤が、該光重合開始剤分子中に、エーテル結合、エステル結合またはウレタン結合を有することを特徴とする請求項4記載の液晶デバイス。

【請求項6】 光重合開始剤が、一般式(II)

## 【化2】



(式中、R<sup>2</sup>は水素原子または炭素原子数1~12のアルキル基を表わし、nは1~10の整数を表し、pは2~30の整数を表し、Xは光重合開始基を表わす。)で表わされる繰り返し単位を有する高分子量の光重合開始剤であることを特徴とする請求項4記載の液晶デバイス。

【請求項7】 光重合開始剤の分子量が、500~300であることを特徴とする請求項4、5または6記載の液晶デバイス。

【請求項8】 調光層が、液晶材料の連続層中に三次元網目状の透明性高分子物質であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6または7記載の液晶デバイス。

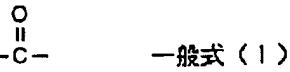
【請求項9】 電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板間に、液晶材料と、光重合性組成物と、(メタ)アクリロイルオキシ基を有する光重合開始剤とを含

## \* 晶デバイス。

【請求項2】 (メタ)アクリロイルオキシ基と中央基を介して光重合開始基が結合してなる光重合開始剤において、前記中央基が、エーテル結合、エステル結合およびウレタン結合からなる群から選ばれる連結基を有することを特徴とする請求項1記載の液晶デバイス。

【請求項3】 光重合開始剤が、一般式(I)

## 【化1】



有する調光層形成材料を挿持させた後、活性光線を照射して、①光重合性組成物と②(メタ)アクリロイルオキシ基を有する光重合開始剤とを含有する透明性高分子物質形成材料を重合させることによって、前記液晶材料および前記透明性高分子物質からなる調光層を形成する液晶デバイスの製造方法。

【請求項10】 電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板間に、液晶材料と、光重合性組成物と、高分子量の光重合開始剤とを含有する調光層形成材料を挿持させた後、活性光線を照射して、光重合性組成物を重合させて、この光重合性組成物の重合体中に、高分子量の光重合開始剤および/またはその分解物を含有する透明性高分子物質を形成させることによって、前記液晶材料および前記透明性高分子物質からなる調光層を形成する液晶デバイスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、大面積にし得る液晶デバイスと、その製造方法とに関し、さらに詳しくは、視野の遮断、開放、および明かり若しくは照明光の透過制限、遮断、透過を電気的に操作し得るものであって、建物の窓やショーウィンドウ等で視野遮断のスクリーンや、採光コントロールのカーテンに利用されるとともに、文字や図形を表示し、高速応答性を以て電気的に表示を切り換えることによって、OA器材等のディスプレイ等のハイインフォーメーション表示体、広告板、案内板、装飾表示板等の表示用デバイスとして利用される液晶デバイスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板間に液晶材料および透明性高分子物質からなる調光層を有する液晶デバイス(以下、「液晶デバイス」という。)は、電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板間に、液晶材料と、光重合性組成物と、低分子量の有機化合物である光重合開始剤とからなる調光層形成材料を存在させ、紫外線を照射することによって光重合性組成物を重合させて、液晶材料と透明性高分子物質からなる調光層を形成させていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来使用していた光重合開始剤は、低分子量の有機化合物であるため、重合終了後、光重合開始剤の残渣体は、大部分が液晶材料中に溶解していた。

【0004】このような液晶デバイスでは、抵抗が低く、消費電力の増大、寿命の低下、そして電圧保持率の低下による表示画面にちらつきを起こすという問題点があった。

【0005】本発明が解決しようとする課題は、光照射による重合が終了した後、光重合開始剤の残渣体が液晶材料中に溶解することなく、低電圧駆動性、高コントラスト、時分割駆動性、明るい画面等に優れ、しかも、抵抗が大きく、電圧保持率が高い液晶デバイス及びその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は、上記課題を解決するために、以下に述べる二つの液晶デバイスを提供する。

【0008】(1) 第1の液晶デバイスとして、電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板と、これらの基板間に支持された調光層を有し、該調光層が液晶材料および透明性高分子物質からなる調光層を有する液晶デバイスにおいて、前記透明性高分子物質が、①光重合性組成物と②(メタ)アクリロイルオキシ基を有する光重合開始剤とを含有する透明性高分子物質形成材料を重合してなる透明性高分子物質であることを特徴とする液晶デバイスを提供する。

【0009】(2) また、第2の液晶デバイスとして、電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板と、これらの基板間に支持された調光層を有し、該調光層が液晶材料および透明性高分子物質からなる調光層を有する液晶デバイスにおいて、前記透明性高分子物質が、光重合性組成物の重合体中に、高分子量の光重合開始剤および/またはその分解物を含有する透明性高分子物質であることを特徴とする液晶デバイスを提供する。

【0010】さらに、本発明は、前記二つの液晶デバイスの製造方法を提供する。

【0011】本発明の第1の液晶デバイスの特徴は、光照射によって形成される透明性高分子物質が、①光重合性組成物と②(メタ)アクリロイルオキシ基を有する光重合開始剤とを含有する透明性高分子物質形成材料を共

重合してなる透明性高分子物質である点にある。

【0012】光重合開始剤とは、光を吸収して重合反応を開始させる化合物を指し、例えば、カルボニル化合物、イオウ化合物、アゾ化合物、有機過酸化物等が挙げられる。

【0013】また、光重合開始基とは、光を吸収して重合反応を開始させる化学構造を有する官能基を示す。

【0014】本発明の第1の液晶デバイスにおいては、光重合開始剤が(メタ)アクリロイルオキシ基を有する光重合開始剤であり、光を照射することによって、この光重合開始剤自体が光重合性組成物と共重合体を形成することにより、光重合開始剤の残渣体が化学的結合によって透明性高分子物質に固定される。

【0015】または、光重合開始剤自体が、部分的に重合により高分子量化し、液晶材料中に溶解しにくくなるので、液晶デバイスの特性に与える影響が少なくなる。

【0016】本発明の第1の液晶デバイスに用いる光重合開始剤は、(メタ)アクリロイルオキシ基と中央基を介して光重合開始基が結合してなる光重合開始剤であり、前記中央基が、エーテル結合、エステル結合およびウレタン結合からなる群から選ばれる連結基を有する。

【0017】さらに詳しくは、特に、下記の一般式(II I)で表わされる基と、光重合開始基を有する化合物とが好ましい。

【0018】

【化3】

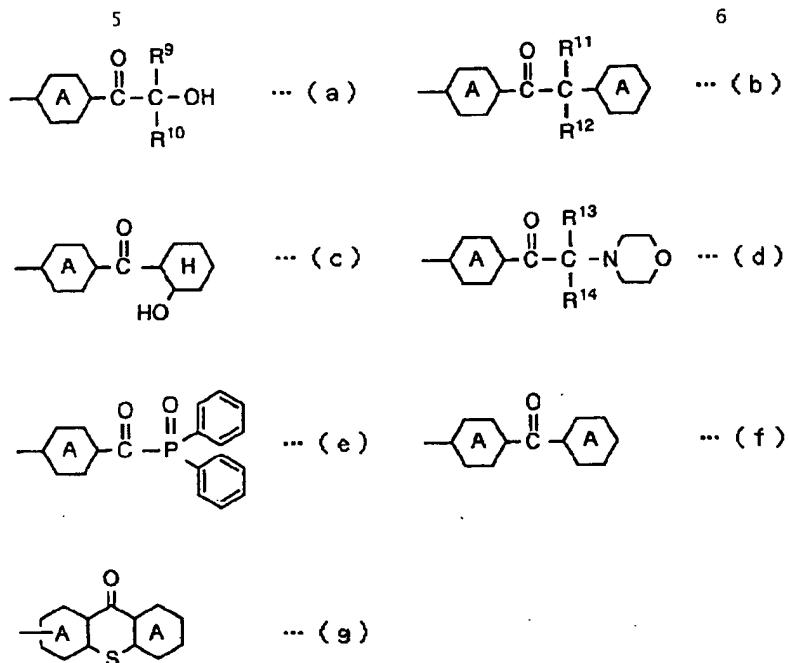


【0019】(式中、R<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基を表わし、Qは、-(R<sup>1</sup>-O)<sub>q</sub>、-(R<sup>1</sup>-COO)<sub>r</sub>、-R<sup>1</sup>-OC(=O)R<sup>2</sup>-NHCOO-R<sup>3</sup>-を表わし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、水酸基または分岐を有していてもよいアルキレン基を表し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、エーテル結合、水酸基または、分岐を有していてもよいアルキレン基を表し、R<sup>5</sup>は、水酸基、または分岐を有していてもよいアルキレン基、または環状脂肪族基、または芳香族基を表し、q、rは、0~10の整数を表す。)

【0020】上記の光重合開始剤の中に存在する光重合開始基の例としては、例えば、以下の式(a)~(g)で表わされる基が好ましい。

【0021】

【化4】



【0022】(上記式中、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>およびR<sup>14</sup>は各々独立的に、炭素原子数1～6のアルキル基を表わし、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>の一方は水素原子、-OH、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシリル基、炭素原子数2～6のアルケニル基または(メタ)アクリロイルオキシ基を表わし、他方は炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシリル基、炭素原子数2～6のアルケニル基または(メタ)アクリロイルオキシ基を表わし、

【0023】

【化5】



【0024】は、炭素原子数1～5のアルキル置換基またはハロゲン基を有してもよい芳香環を表わす。)

【0025】本発明で用いる光重合開始剤は、例えば、公知の方法により、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸クロリドを用いて、上記で示したような光重合開始基を有するアルコール誘導体を(メタ)アクリルエステル化することによって得られる。

【0026】また、光重合開始基を有するアルコール誘導体と、エポキシ基を有する反応性化合物または環状エステル化合物、あるいは水酸基を有するカルボン酸化合物等とを反応させ、さらに、水酸基を(メタ)アクリルエステル化することによって得られる。

【0027】光重合開始基を有するアルコール誘導体とイソシアネート誘導体からウレタン誘導体に導き、さらに、(メタ)アクリルエステル化することによって得られる。

【0028】エポキシ基を有する反応性化合物としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、エビクロロヒドリン等のエポキシド化物やメチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、ステアリル、フルフリルのような基を有するグリシジルエーテル又はグリシジルエステル化合物等を挙げることができる。

【0029】環状エステル化合物としては、例えば、 $\gamma$ -ラクton、 $\delta$ -ラクton、 $\beta$ -カブロラクton等が挙げられる。

【0030】イソシアネート誘導体としては、例えば、トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロジイソシアネート等が挙げられる。

【0031】水酸基を有するカルボン酸化合物としては、例えば、アルキレン、アルケニレン、アルコキシアルケニレン、フェニレン、ビフェニレンのような基を有し、両末端に水酸基とヒドロキカルボニル基を有する化合物等が挙げられる。

【0032】第1の液晶デバイスに使用できる光重合開始剤の市販品としては、例えば、メルク社製「ZLI-2959」、メルク社製「ZLI-3331」を挙げることができる。

【0033】本発明の第2の液晶デバイスの特徴は、光照射によって形成される透明性高分子物質が、光重合性組成物の重合体中に、高分子量の光重合開始剤および/またはその分解物を含有する透明性高分子物質である点

にある。

【0034】本発明の第2の液晶デバイスにおいては、光重合開始剤が高分子量である光重合開始剤であり、光を照射することによって、光重合性組成物の重合体中に、この高分子量の光重合開始剤および／またはその分解物が取り込まれることによって、光重合開始剤および／またはその分解物を含有する透明性高分子物質を形成することができる。

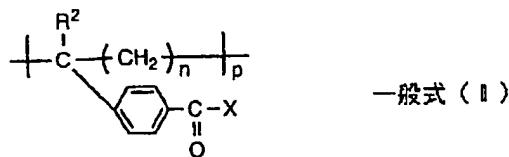
【0035】これによって、光重合開始剤の残渣体は液晶材料中に溶解しにくくなるので、液晶デバイスの特性に与える影響が少なくなる。

【0036】本発明の第2の液晶デバイスに用いる光重合性開始剤は、高分子量である光重合開始剤であればよいが、光重合開始剤分子中に、エーテル結合、エステル結合またはウレタン結合を有し、分子末端に光重合開始基が結合してなる高分子量の光重合開始剤であることが好ましい。

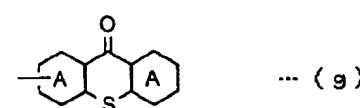
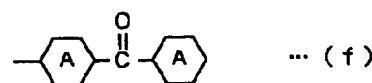
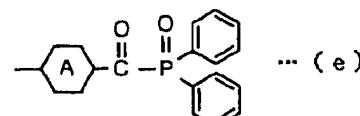
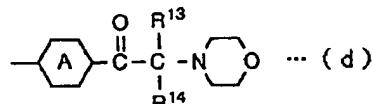
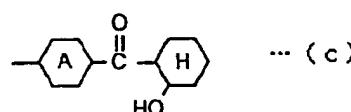
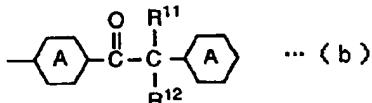
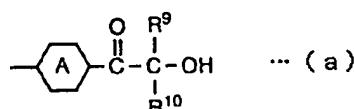
【0037】特に、下記の一般式(II)または一般式(IV)で表わされる構造を有する高分子量化合物が好ましい。

【0038】

【化6】



【0039】(式中、R<sup>1</sup>は水素原子または炭素原子数1～12のアルキル基を表わし、nは1～10の整数を\*30



\*表し、pは2～30の整数を表し、Xは光重合開始基を表わす。)

【0040】

【化7】



【0041】(式中、R<sup>1</sup>は水素原子または炭素原子数1～12のアルキル基を表わし、Xは光重合開始基、もしくは、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合を有していてもよく、水酸基を有していてもよく、分岐を有していてもよく、環状になっていてもよい炭素原子数2～20のアルキレン基を有する光重合開始基を表わす。)

【0042】第2の液晶デバイスに用いる光重合性開始剤においては、重合度が低い場合は、光重合開始剤の残渣体は液晶材料中に溶解しやすくなり、液晶デバイスの特性に影響を与える。また、重合度が高すぎる場合は、液晶材料との相溶性が悪くなるため、表示が均一なデバイスの作製が難しくなる。

【0043】したがって、光重合性開始剤の分子量は、500～3000が好ましい。

【0044】上記の一般式(IV)において、Xに含まれる光重合開始基は、一般的に使用されている低分子量の光重合開始基を表わすものであり、例えば、下記の式(a)～(g)で表わされる基が好ましい。

【0045】

【化8】

【0046】(上記式中、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は各々独立的に、炭素原子数1～6のアルキル基を表わし、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>の一方は水素原子、-OH、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシル基または炭素原子数2～6のアルケニル基を表わし、他方は炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシル基または炭素原子数2～6のアルケニル基を表わし、Aは、炭素原子数1～5のアルキル基を有してもよい芳香環を表わす。)

【0047】本発明の第2の液晶デバイスにおける光重合開始剤は、例えば、第1の液晶デバイスに用いる(メタ)アクリルオキシ基を有する光重合開始剤を光や熱等の重合エネルギーを供給し、禁止剤や抑制剤を使用し、分子量500～3000に重合させることにより得ることができる。

【0048】市販品としては、例えば、ヘンケル白水社製「ESACURE KIP」を挙げることができる。

【0049】また、光重合開始基を有するアルコール誘導体と高分子量化されたイソシアネート化合物の反応により得ることもできる。

【0050】本発明で使用する光重合開始剤は、液晶デバイスに影響を与えない範囲内で通常の低分子量の光重合開始剤を混合して使用することもできる。

【0051】本発明で使用する基板は、堅固な材料、例えば、ガラス、金属等であってもよく、柔軟性を有する材料、例えば、プラスチックフィルムのようなものであってもよい。そして、基板は2枚が対向して適当な間隔を隔て得るものであり、その少なくとも一方は透明性を有し、その2枚の間に挟持される液晶層および透明性高分子物質を有する層からなる調光層を外界から視覚せらるものでなければならない。ただし、完全な透明性を必須とするものではない。

【0052】もし、この液晶デバイスが、デバイスの一方の側から他方の側へ通過する光に対して作用するために使用される場合は、2枚の基板は、共に適宜な透明性が与えられる。この基板には、目的に応じて透明、不透明の適宜な電極が、その全面または部分的に配置されてもよい。ただし、プラスチックのような柔軟性を有する材料の場合には、堅固な材料、例えば、ガラス、金属等に固定したうえで本発明の液晶デバイスに用いることができる。

【0053】また、2枚の基板間には、通常、周知の液晶デバイスと同様、間隔保持用のスペーサーを存在させることもできる。

【0054】スペーサーとしては、例えば、マイラー、アルミナ、ロッドタイプのガラスファイバー、ガラスビーズ、ポリマービーズ等種々の液晶セル用のものを用いることができる。

【0055】本発明で使用する液晶材料は、単一の液晶性化合物であることを要しないのは勿論で、2種以上の

液晶化合物や液晶化合物以外の物質も含んだ混合物であってもよく、通常この技術分野で液晶材料として認識されるものであればよく、そのうちの正の誘電率異方性を有するものが好ましい。

【0056】用いる液晶としては、ネマチック液晶、スマチック液晶、コレステリック液晶が好ましく、ネマチック液晶が特に好ましい。その性能を改善するため、コレステリック液晶、カイラルネマチック液晶、カイラルスマチック液晶等やカイラル化合物が適宜含まれていてもよい。

【0057】本発明で使用する液晶材料は、以下に示した化合物群から選ばれる1種以上の化合物からなる配合組成物が好ましく、液晶材料の特性、すなわち、等方性液体と液晶の相転移温度、融点、粘度、屈折率異方性(△n)、誘電率異方性(△ε)および重合性組成物等との溶解性等を改善することを目的として適宜選択、配合して用いることができる。

【0058】液晶材料としては、例えば、4-置換安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸4'-置換フェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキサンカルボニルオキシ)安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキシルエステル)安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸4'-置換シクロヘキシルエステル、4-置換4'-置換ビフェニル、4-置換フェニル4'-置換シクロヘキサン、4-置換4"-置換ターフェニル、4-置換ビフェニル4'-置換シクロヘキサン、2-(4-置換フェニル)5-置換ビリミジン等を挙げることができる。

【0059】調光層形成材料中の液晶材料の含有量は、60～95重量%の範囲が好ましく、70～90重量%の範囲が特に好ましい。

【0060】前記調光層中に形成される透明性高分子物質は、液晶材料の連続層中に粒子状に分散するものでもよいが、三次元網目状構造を有するものがより好ましい。また、透明性高分子物質中に液晶材料が液滴状に分散していてもよい。

【0061】この透明性高分子物質の三次元網目状部分には、液晶材料が充填され、且つ、液晶材料が連続層を形成することが好ましく、液晶材料の無秩序な状態を形成することにより、光学的境界面を形成し、光の散乱を発現させる上で必須である。

【0062】この液晶材料の連続層中に存在する透明性高分子物質は、堅固なものに限らず、目的に応じ得る限り可撓性、柔軟性、弾性を有するものであってもよい。

【0063】これらの透明性高分子物質を与えるものとしては、高分子形成モノマー若しくはオリゴマーを重合させて得られる光硬化型樹脂が好ましい。

【0064】透明性高分子物質を形成するモノマーとし

ては、例えば、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオベンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン及びベニタエリスリトール等のモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート；ネオベンチルグリコール1モルに2モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たトリオールのジ又はトリ(メタ)アクリレート；ビスフェノールA 1モルに2モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート1モルとフェニルイソシアネート若しくはn-ブチルイソシアネート1モルとの反応生成物；ジベンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート；ビバリン酸エステルネオベンチルグリコールジアクリレート；カブロラクトン変性ヒドロキシバリン酸エステルネオベンチルグリコールジアクリレート；直鎖脂肪族ジアクリレート；ポリオレフィン変性ネオベンチルグリコールジアクリレート等を挙げることができる。

【0065】高分子性オリゴマーとしては、例えば、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0066】また、本発明で使用する光重合開始剤は、これらの重合性組成物に対して0.1~60重量%の範囲で使用することが好ましい。

【0067】本発明の液晶デバイスは、次のようにして製造することができる。

【0068】本発明の第1の液晶デバイスは、電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板間に、(1)液晶材料、(2)光重合性組成物および(3)(メタ)アクリロイルオキシ基を有する光重合開始剤、および任意成分として、連鎖移動剤、光増感剤、染料、架橋剤、その他よりなる調光層形成材料を存在させ、活性光線を照射して、①光重合性組成物と②(メタ)アクリロイルオキシ基を有する光重合開始剤とを含有する透明性高分子物質形成材料を重合させることによって、製造することができる。

【0069】また、本発明の第2の液晶デバイスは、電

極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板間に、(1)液晶材料、(2)光重合性組成物および(3)高分子量の重合開始剤と、任意成分として、連鎖移動剤、光増感剤、染料、架橋剤、その他よりなる調光層形成材料とを存在させ、活性光線を照射して、光重合性組成物を重合させて、この光重合性組成物の重合体中に、高分子量の光重合開始剤および/またはその分解物を含有する透明性高分子物質を形成させることによって、製造することができる。

【0070】調光層形成材料を2枚の基板間に存在させるには、この調光層形成材料を基板間に注入してもよいが、一方の基板上に適当な溶液塗布機やスピンドルコーター等を用いて均一に塗布し、次いで他方の基板を重ね合わせて圧着させてもよい。

【0071】また、一方の基板上に調光層形成材料を均一な厚さに塗布し、活性光線を照射することによって重合性組成物、あるいは重合性組成物および(メタ)アクリロイルオキシ基を有する光重合開始剤を重合硬化させて調光層を形成した後、他方の基板を貼り合わせる液晶デバイスの製造方法も、また有効である。

【0072】本発明の液晶デバイスの製造方法においては、重合用エネルギーとして活性光線を照射しているが、調光層形成材料の等方性液体状態を保持しながら活性光線を照射することは、均一な調光層を形成する上で好ましい。

【0073】液晶材料中で光重合性組成物、あるいは光重合性組成物および(メタ)アクリロイルオキシ基を有する光重合開始剤を重合させるには、一定の強さ以上の光照射強度および照射量を必要とするが、光重合性組成物の反応性および光重合開始剤の種類、濃度によって左右され、適切な光強度の選択により、透明性高分子物質の三次元網目状構造の形成、およびその網目の大きさを均一にできること、その結果、得られた液晶デバイスは、明確なしきい値電圧と急峻性を有するものとなり、時分割駆動が可能となる。

【0074】

【実施例】以下に、本発明の実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0075】なお、以下の実施例において「%」は「重量%」を表わし、評価特性の各々の記号は、下記の表1に示される意味および内容を表わす。

【0076】

【表1】

記号	意味	内 容
$T_0$	白濁度	印加電圧0の時の光透過率(%)
$T_{100}$	透明度	印加電圧を増加させていき光透過率がほとんど増加しなくなったときの光透過率(%)
$V_{10}$	しきい値	$T_0$ を0%、 $T_{100}$ を100%としたとき光透過率が10%となる印加電圧( $V_{r.s.}$ )
$V_{90}$	飽和電圧	同上光透過率が90%となる印加電圧( $V_{r.s.}$ )
CR	コントラスト	$T_{100} / T_0$
R	抵抗値	交流波法による測定(電圧1.1 $V_{r.s.}$ )

【0077】(実施例1) 液晶材料として、「PN-08」(ロディック社製) 80.0%、光重合性モノマーとして、「MANDA」(日本化薬社製、ヒドロキシビパリン酸エステルネオベンチルグリコールジアクリレート) 13.86%、ラウリルアクリレート(東京化成社製) 5.94%および光重合開始剤として「ZLI-3331」(メルク社製、1-[4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-プロパン-1-オノン0.2%からなる調光層形成材料を、11.0μのガラスファイバー製スペーサーが塗布された2枚のITO電極ガラス基板にはさみ込み、基板全体を20.4°Cに保ちながら、50mW/cm<sup>2</sup>の強度の紫外線を60秒間照射し、基板全面に均一に白濁した液晶デバイスを得た。

【0078】得られた液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、透明性固体物質からなる三次元網目状の構造を確認することができた。

【0079】得られた液晶デバイスの印加電圧と光透過率の関係を測定したところ、 $T_0 = 5.0\%$ 、 $T_{100} = 90.2\%$ 、 $CR = 18.0$ 、 $V_{10} = 3.9 V_{r.s.}$ 、 $V_{90} = 9.4 V_{r.s.}$ であり、交流波法によって測定した抵抗値は、 $1.8 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0080】(合成例1) かくはん機、温度調節器、温度計、コンデンサー及び分離器を備えた反応器に、「ZLI-2959」(メルク社製、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン) 224部、ε-カプロラクトン 114部、オクチル酸第一錫 0.2部を仕込み、加熱し、20時間反応させた。そして室温に戻した後、未反応のZLI-2959をろ別し、GPC(ゲルバーミネーションクロマトグラフィー)より、この生成物中に「ZLI-2959」およびε-カプロラクトンが含まれていないことを確認した。

【0081】さらに、この反応器に、アクリル酸72部、p-トルエンスルホン酸8.3部、ヒドロキノン0.6部、ベンゼン400部、シクロヘキサン100部を仕込み、加熱し、生成水は、溶剤と共に蒸留し、凝縮させ分離器で水のみ系外に取り除き、溶剤溶剤は反応器に戻した。水が13.2部生成した時点で冷却した。反応温度は78~90°Cであった。反応混合物をベンゼン450部およびシクロヘキサン118部に溶解し、20%NaOH水溶液で中和した後、20%NaCl水で3回洗浄した。溶剤を減圧蒸留して、化合物(1) 322部を得た。

【0082】(実施例2) 液晶材料として、「PN-08」80.0%、光重合性モノマーとして、「MANDA」12.74%、ラウリルアクリレート6.86%および光重合開始剤として、合成例1で得られた化合物(1) 0.4%からなる調光層形成材料を、11.0μのガラスファイバー製スペーサーが塗布された2枚のITO電極ガラス基板にはさみ込み、基板全体を35.6°Cに保ちながら、50mW/cm<sup>2</sup>の強度の紫外線を60秒間照射し、基板全面に均一に白濁した液晶デバイスを得た。

【0083】得られた液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、透明性固体物質からなる三次元網目状の構造を確認することができた。

【0084】得られた液晶デバイスの印加電圧と光透過率の関係を測定したところ、 $T_0 = 4.8\%$ 、 $T_{100} = 88.8\%$ 、 $CR = 18.5$ 、 $V_{10} = 3.7 V_{r.s.}$ 、 $V_{90} = 9.1 V_{r.s.}$ であり、交流波法によって測定した抵抗値は、 $2.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0085】(合成例2) 合成例1と同一の反応器に2-ヒドロキシチオキサントンの1モルクロロヒドリン付加体443.8部、アクリル酸112.5部、ヒドロキノン1.0部、トリフェニルホスフィン13部を仕込

み、酸価が1.0mgKOH/以下となるまで110°Cの温度で反応させて、化合物(2)501.1部を得た。

【0086】(実施例3)液晶材料として、「PN-08」80.0%、光重合性モノマーとして、「MANDA」13.72%、「M-117」(東亜合成化学社製、ノニルフェノキシポリブロビレングリコールアクリレート)5.88%および光重合開始剤として、合成例2で得られた化合物(2)0.4%からなる調光層形成材料を、11.0μのガラスファイバー製スペーサーが塗布された2枚のITO電極ガラス基板にはさみ込み、基板全体を38.1°Cに保ちながら、50mW/cm<sup>2</sup>の強度の紫外線を60秒間照射し、基板全面に均一に白濁した液晶デバイスを得た。

【0087】得られた液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、透明性固体物質からなる三次元網目状の構造を確認することができた。

【0088】得られた液晶デバイスの印加電圧と光透過率の関係を測定したところ、 $T_0 = 5.6\%$ 、 $T_{100} = 88.7\%$ 、 $CR = 15.8$ 、 $V_{10} = 4.1V_{rms}$ 、 $V_{90} = 9.9V_{rms}$ であり、交流波法によって測定した抵抗値は、 $1.1 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$ であった。

【0089】(実施例4)液晶材料として、「PN-08」80.0%、光重合性モノマーとして、「MANDA」9.8%、「M-1179」8%および光重合開始剤として、「UVECRL P36」(ダイセルUCB社製、アクリル化ベンゾフェノン)0.4%からなる調光層形成材料を、11.0μのガラスファイバー製スペーサーが塗布された2枚のITO電極ガラス基板にはさみ込み、基板全体を35.1°Cに保ちながら、50mW/cm<sup>2</sup>の強度の紫外線を60秒間照射し、基板全面に均一に白濁した液晶デバイスを得た。

【0090】得られた液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、透明性固体物質からなる三次元網目状の構造を確認することができた。

【0091】得られた液晶デバイスの印加電圧と光透過率の関係を測定したところ、 $T_0 = 5.0\%$ 、 $T_{100} = 89.1\%$ 、 $CR = 17.8$ 、 $V_{10} = 3.8V_{rms}$ 、 $V_{90} = 9.8V_{rms}$ であり、交流波法によって測定した抵抗値は、 $1.8 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$ であった。

【0092】(合成例3)合成例1と同一の反応器に、「ZLI-2959」224部、イソホロンジイソシアネートの1モルと2-ヒドロキシエチルアクリレートの1モルとを常法により、ウレタン化させて得たウレタンアクリレート338部、ヒドロキノン1.0部、ジ-n-ブチル錫ジアセテート5.69部を加え、赤外吸収スペクトル分析により、イソシアネート基が残存しなくなるまで80°Cで反応させて、化合物(3)510部を得た。

【0093】(実施例5)液晶材料として、「PN-0

08」80.0%、光重合性モノマーとして、「MANDA」9.75%、ラウリルアクリレート5.25%および光重合開始剤として、合成例3で得られた化合物(3)5.0%からなる調光層形成材料を、11.0μのガラスファイバー製スペーサーが塗布された2枚のITO電極ガラス基板にはさみ込み、基板全体を38.1°Cに保ちながら、50mW/cm<sup>2</sup>の強度の紫外線を60秒間照射し、基板全面に均一に白濁した液晶デバイスを得た。

【0094】得られた液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、透明性固体物質からなる三次元網目状の構造を確認することができた。

【0095】得られた液晶デバイスの印加電圧と光透過率の関係を測定したところ、 $T_0 = 5.6\%$ 、 $T_{100} = 89.0\%$ 、 $CR = 15.9$ 、 $V_{10} = 4.2V_{rms}$ 、 $V_{90} = 10.1V_{rms}$ であり、交流波法によって測定した抵抗値は、 $1.8 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$ であった。

【0096】(実施例6)液晶材料として、「PN-08」80.0%、光重合性モノマーとして「MANDA」13.86%、ステアリルアクリレート(東京化成社製)5.94%および光重合開始剤として、「ESA CURE KIP」(ヘンケル白水社製、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパン]、分子量2000以下)0.2%からなる調光層形成材料を、11.0μのガラスファイバー製スペーサーが塗布された2枚のITO電極ガラス基板にはさみ込み、35.2°Cに保ちながら、130mW/cm<sup>2</sup>の強度の紫外線を20秒間照射し、基板全面に均一に白濁した液晶デバイスを得た。

【0097】得られた液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、透明性固体物質からなる三次元網目状の構造を確認することができた。

【0098】得られた液晶デバイスの印加電圧と光透過率の関係は、 $T_0 = 7.2\%$ 、 $T_{100} = 90.3\%$ 、 $CR = 12.5$ 、 $V_{10} = 3.1V_{rms}$ 、 $V_{90} = 7.8V_{rms}$ であり、抵抗値は $1.1 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$ であった。

【0099】(合成例4)合成例1と同一の反応器に、「ZLI-2959」448部、イソホロンジアクリレート222部、ヒドロキノン1.0部、ジ-n-ブチル錫ジアセテート3.3部を加え、赤外吸収スペクトル分析により、イソシアネート基が残存しなくなるまで80°Cで反応させて、化合物(4)504部を得た。

【0100】(実施例7)液晶材料として、「PN-08」80.0%、光重合性モノマーとして、「MANDA」11.2%、ラウリルアクリレート4.8%および光重合開始剤として、合成例4で得られた化合物(4)(分子量670)4.0%からなる調光層形成材料を、11.0μのガラスファイバー製スペーサーが塗布された2枚のITO電極ガラス基板にはさみ込み、基板全体を40.1°Cに保ちながら、50mW/cm<sup>2</sup>の強度

の紫外線を60秒間照射し、基板全面に均一に白濁した液晶デバイスを得た。

【0101】得られた液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、透明性固体物質からなる三次元網目状の構造を確認することができた。

【0102】得られた液晶デバイスの印加電圧と光透過率の関係を測定したところ、 $T_0 = 5.8\%$ 、 $T_{100} = 87.8\%$ 、 $CR = 15.1$ 、 $V_{10} = 4.2V_{rms}$ 、 $V_{90} = 9.3V_{rms}$ であり、交流波法によって測定した抵抗値は、 $1.4 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0103】(合成例5) 合成例1と同一の反応器に、「バーノックDN-901S」(大日本インキ化学工業社製、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量付加体)1モルに対し、「ZLI-2959」2モルを常法によりウレタン化反応させて得たウレタンアクリレート579部、1,6-ヘキサンジオール39部、ヒドロキノン1.0部、ジ-n-ブチル錫ジアセテート3.1部を加え、赤外吸収スペクトル分析によりイソシアネート基が残存しなくなるまで80°Cで反応させて、化合物(5)1465部を得た。

【0104】(実施例8) 液晶材料として、「PN-08」80.0%、光重合性モノマーとして、「MANDA」9.8%、ラウリルアクリレート4.2%および光重合開始剤として、合成例5で得られた化合物(5)(分子量1854)6.0%からなる調光層形成材料を、11.0μのガラスファイバー製スペーサーが塗布された2枚のITO電極ガラス基板にはさみ込み、基板全体を43.1°Cに保ちながら、50mW/cm<sup>2</sup>の強度の紫外線を60秒間照射し、基板全面に均一に白濁した液晶デバイスを得た。

【0105】得られた液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、透明性固体物質からなる三次元網目状の構造を確認することができた。

【0106】得られた液晶デバイスの印加電圧と光透過率の関係を測定したところ、 $T_0 = 5.9\%$ 、 $T_{100} = 89.2\%$ 、 $CR = 15.4$ 、 $V_{10} = 4.0V_{rms}$ 、 $V_{90} = 9.9V_{rms}$ であり、交流波法によって測定した抵抗値は、 $1.7 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0107】(比較例1) 光重合開始剤として、低分子量の光重合開始剤である「イルガキュア1173」(チバガイギー社製、分子量164)0.2%を用いた以外は実施例1と同様にして、液晶デバイスを作成した。

【0108】実施例1と同様にして測定したこの液晶デバイスの印加電圧と光透過率の関係は、 $T_0 = 5.9\%$ 、 $T_{100} = 88.8\%$ 、 $CR = 15.1$ 、 $V_{10} = 4.8V_{rms}$ 、 $V_{90} = 12.4V_{rms}$ であり、抵抗値は、 $3.4 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ と低い値であった。

【0109】(比較例2) 光重合開始剤として、低分子量の光重合開始剤である「ルシリンTPO」(BASF社製、分子量348)0.2%を用いた以外は実施例1と同様にして、液晶デバイスを作成した。

【0110】実施例1と同様にして測定したこの液晶デバイスの印加電圧と光透過率の関係は、 $T_0 = 5.8\%$ 、 $T_{100} = 89.9\%$ 、 $CR = 15.5$ 、 $V_{10} = 4.2V_{rms}$ 、 $V_{90} = 10.3V_{rms}$ であり、抵抗値は、 $3.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ と低い値であった。

【0111】以上の結果は、下記の表2のとおりである。

【0112】

30 【表2】

	T <sub>0</sub> (%)	T <sub>100</sub> (%)	V <sub>10</sub> (V)	V <sub>100</sub> (V)	CR	R x 10 <sup>10</sup> (Ωcm)	光重合 開始剤
実施例 1	5.0	90.2	3.9	9.4	18.0	1.8	ZLI-3331
実施例 2	4.8	88.8	3.7	9.1	18.5	2.0	化合物 (1)
実施例 3	5.6	88.7	4.1	9.9	15.8	1.1	化合物 (2)
実施例 4	5.0	89.1	3.8	9.8	17.8	1.8	UV-CRL P36
実施例 5	5.6	89.0	4.2	10.1	15.9	1.8	化合物 (3)
実施例 6	7.2	90.3	3.1	7.8	12.5	1.1	ESACURE KIP
実施例 7	5.8	87.8	4.2	9.3	15.1	1.4	化合物 (4)
実施例 8	5.9	89.2	4.0	9.9	15.4	1.7	化合物 (5)
比較例 1	5.9	88.8	4.8	12.4	15.1	0.34	イソキアラ1173
比較例 2	5.8	89.8	4.2	10.3	15.5	0.39	ルリ TP0

【0113】表2から分かるように、本発明の液晶デバイスは、比較例の液晶デバイスに比べ、はるかに高抵抗な液晶デバイスであることが明らかである。

【0114】

【発明の効果】本発明の液晶デバイスは、光重合開始剤の残渣体が液晶材料中に溶解することがほとんどなく、調光層中の透明性高分子物質中に含有されるので、液晶デバイスの抵抗値の低下を抑えることができ、電圧保持

率を向上させ、画面のちらつきをなくした高コントラストな液晶デバイスを得ることができる。

【0115】したがって、従来のこの種の調光用液晶デバイスのみならず、コンピューター等のOA機器用表示器、プロジェクション、ビューファインダー等の薄型で、より高度な文字、グラフィック等の表示用液晶デバイスとして極めて有用である。